

SU 1721997 A1

(19) **SU** (11) **1 721 997** (13) **A1**  
 (51) МПК<sup>6</sup> **C 03 В 37/023**



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО  
ДЕЛЯМ ИЗОБРЕТЕНИЯ И ОТКРЫТИЯ

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ  
СССР**

(21), (22) Заявка: 4808458/33, 02.04.1980

(46) Дата публикации: 20.06.1988

(56) Состав: Батров А.М., Байкалов П.И. и др.  
Волоконные световоды среднего ИК-диапазона  
на основе Ас - 3 и Ас - 6 с оптическими  
потерями менее 1 дБ/м, Квантова  
электроника, 1983, т.10, № 9, с.1906-1907.

(71) Заявитель:  
Институт химии высокочистых веществ АН  
СССР

(72) Изобретатель: Давыдов Г.Г.,  
Чурбанов М.Ф., Скрипченко И.В., Снопченко  
Г.Е., Колпашников В.П., Шипунов В.А.

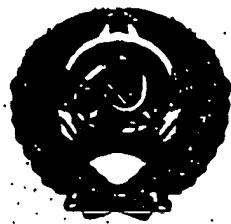
**(54) спосоb изготовления волоконного ИК-световода**

(57)

Изготовление: приборостроение.  
Сущность изобретения: сплавляют при  
650-660°C высокочистые мышьяк, серу и  
солян в вакуумированной кварцевой ампуле в  
течение 6-10 ч. Мышьяк и серу вводят

моноспиралью мышьяка, предварительно  
очищенным вакуумной дистилляцией с  
удельной скоростью испарения  
 $(0,8-1,0) \cdot 10^{-3}$  г/м<sup>2</sup>·с. Вытягивают из  
расплава полученного халькогенидного  
стекла световода. 1 табл.

SU 1721997 A1



(19) SU (11) 1 721 997 (13) A1  
(51) Int. Cl. 6 C 03 B 37/023

STATE COMMITTEE  
FOR INVENTIONS AND DISCOVERIES

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 4808458/33, 02.04.1990

(40) Date of publication: 20.06.1990

(71) Applicant:  
Institut khimii vysokochistykh veshchestv AN SSSR

(72) Inventor: Devjatykh G.G.,  
Churbanov M.F., Slepachev I.V., Shaparin  
G.E., Kolpashnikov V.P., Shipunov V.A.

**(54) METHOD OF FIBERGLASS IR LIGHT PIPE PRODUCTION**

**(57) Abstract:**

FIELD: instrument-making industry,  
electronics and optical equipment. SUBSTANCE:  
highly purified arsenic, sulfur and selenium  
are melted together under temperature of 550  
- 600 °C in vacuumized quartz tube for 8 - 10  
hours. Arsenic and sulfur are introduced in

the form of monosulfide of arsenic, that is  
preliminary purified by vacuum distillation  
with specific speed of evaporation of  $(0.8$   
 $-1.0)\times 10^{-3}$  g/cm<sup>2</sup> s. Light pipe is drawn from  
molten bath of produced chalcogenide glass.  
EFFECT: decreased optical losses in light  
pipe. 1 tbd

Модифицирование относится к оптической терапии, в частности к способам изготовления волоконных ИК-световодов, перспективных для передачи энергии излучения лазеров, излучение в лазерной хирургии, в приборах для технической диагностики электронные устройства и энергоустановках транспортных средств.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому эффекту является способ изготовления волоконного световода путем сплавления стекол высокочистых серы, селена и мышьяка в индуцированной кварцевой ампуле при  $750\text{--}800^{\circ}\text{C}$  в течение 8-10 ч и последующего вытягивания световода из расплавленного халькогенидного стекла.

Оптические потери в световоде в области спектра 2-8 мкм составляют 400-1000 дБ/км.

Недостатком способа является существенные высокие оптические потери.

Цель изобретения снижение оптических потерь в световоде.

Изобретенная цель достигается тем, что в изобретенном способе изготовления волоконного ИК-световода путем сплавления высокочистых мышьяка, серы и селена в индуцированной кварцевой ампуле в течение 8-10 ч и последующего вытягивания из расплавленного халькогенидного стекла световода, мышьяк и серу выводят изоксультфидом мышьяка, предварительно очищенным вакуумной дистилляцией с удельной скоростью испарения  $(0,8\text{--}1,0) \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^2\text{--}\text{o}$ , а сплавление ведут при  $600\text{--}650^{\circ}\text{C}$ .

Минимальные оптические потери в световоде, полученным предложенным способом в диапазоне длии волн 2-8 мкм, составляют 40-100 дБ/км.

Способ вакуумной дистилляции с удельной скоростью испарения  $(0,8\text{--}1,0) \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^2\text{--}\text{o}$  позволяет эффективно очищать изоксультфид мышьяка от гетероатомных микровключенияй, водород- и водорододержащих примесей ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_{2}\text{S}_3$ ,  $\text{CO}_2$  и др.). Удельная скорость испарения  $(0,8\text{--}1,0) \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^2\text{--}\text{o}$ , температура  $600\text{--}650^{\circ}\text{C}$ , при которой ведут сплавление, была подобрана экспериментально и, как показал опыт, является наиболее оптимальным для достижения цели изобретения.

При скорости испарения менее  $0,8 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^2\text{--}\text{o}$  изоксультфид мышьяка переходит в твердое вещество, которое в этом случае перетекает в режиме сублимации. Очистка изоксультфида мышьяка сублимацией малоэффективна. Минимальные оптические потери в световоде, изготовленном с использованием изоксультфида мышьяка, очищенного вакуумной перегонкой с удельной скоростью испарения менее  $0,9 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^2\text{--}\text{o}$ , составляют 400-600 дБ/км на длинах волн 2-8 мкм. Перегонка изоксультфида мышьяка со скоростью испарения более  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^2\text{--}\text{o}$  также малоэффективна из-за повышения брызгунов при дистилляции. Оптические потери в световоде, изготовленном с использованием изоксультфида мышьяка, очищенного дистилляцией, со скоростью испарения более  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2\text{--}\text{o}$ , составляют

400 дБ/км в области длии волн 2-8 мкм.

При температуре сплавления стекла менее  $550^{\circ}\text{C}$  затрудняется гомогенизация расплава, стекло из-за его высокой вязкости получается неоднородным по составу, что приводит к возрастанию неизбежного поглощения из-за рассеяния излучения во всем спектральном диапазоне пропускания. Это в свою очередь приводит к увеличению оптических потерь до 3000-5000 дБ/км на длинах волн 2-8 мкм. При температуре сплавления более  $850^{\circ}\text{C}$  наблюдается заметное возрастание интенсивности прямого поглощения водорододержащих примесей (ОН и SH группы) на длинах волн 2,7, 4,02 и 6,3 мкм (оптические потери в световоде на этих длинах волн в этом случае составляет более 3000 дБ/км), что ограничивает область применения таких световодов, например, для передачи энергии  $\text{JAG:Eu}^{2+}$  ( $\lambda = 2,94$  мкм),  $\text{HF}$ ,  $\text{DF}$ ,  $\text{CO}$ -лазеров.

Пример 1. В ampulu из высокочистого кварцевого стекла помещают 800 г изоксультфида мышьяка, который очищают вакуумной дистилляцией со скоростью испарения  $0,9 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^2\text{--}\text{o}$  и отбирают 840 г дистиллята. К очищенному изоксультфиду мышьяка добавляют 81 г серы, т.е. ее количество, необходимое для получения стеклообразующего состава  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Удешевленную смесь сплавляют при  $550^{\circ}\text{C}$  в течение 10 ч в вакуумированной отпаренной ампуле из высокочистого кварцевого стекла в течение 8 ч. Из полученного расплава вытягивают волокнистый световод. Оптические потери в световоде определяют ИК-спектрометрией методом облучения. Минимальные оптические потери в световоде составляют 44 дБ/км в диапазоне 2-8 мкм.

Пример 2. Условия опыта, как в примере 1, только  $\text{As}_2\text{S}_3$  очищают вакуумной дистилляцией со скоростью испарения  $1,0\text{--}1,1 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^2\text{--}\text{o}$ . Минимальные оптические потери в световоде составляют 100 дБ/км в диапазоне 2-8 мкм.

Пример 3. Условия опыта, как в примере 1, только  $\text{As}_2\text{S}_3$  очищают вакуумной перегонкой со скоростью испарения  $0,8 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2\text{--}\text{o}$ . Минимальные оптические потери в световоде составляют 270 дБ/км в диапазоне 2-8 мкм.

Пример 4. Условия опыта, как в примере 1, только  $\text{As}_2\text{S}_3$  очищают вакуумной перегонкой со скоростью испарения  $0,7 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2\text{--}\text{o}$ . Перегонка переходит в режим сублимации. Минимальные оптические потери в световоде составляют 500 дБ/км в диапазоне 2-8 мкм.

Пример 5. Условия опыта, как в примере 1, только  $\text{As}_2\text{S}_3$  очищают вакуумной перегонкой со скоростью испарения  $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2\text{--}\text{o}$ . Минимальные оптические потери в световоде составляют 400 дБ/км в диапазоне 2-8 мкм.

Пример 6. Условия опыта как в примере 1, только смесь  $\text{As}_2\text{S}_3 + 8$  нагревают до  $650^{\circ}\text{C}$ . Минимальные оптические потери в световоде составляют 88 дБ/км в области 2-8 мкм.

Пример 7. Условия опыта, как в примере 1, только смесь  $\text{As}_2\text{S}_3 + 8$  нагревают до  $550^{\circ}\text{C}$ . Получают стекло неоднородное по составу. Минимальные оптические потери в световоде в диапазоне длии волн 2-8 мкм составляют 3000 дБ/км.

SU 1721997 A1

Пример 8. Условия опыта, как в примере 1, только смесь  $\text{As}_4\text{S}_4 + \text{S}$  нагревают до 680 °C. Возрастают оптические потери на длинах волн 2,7; 4,05; 6,3 мкм до 3000 дБ/км. Минимальные оптические потери составляют 200 дБ/км в диапазоне 2-8 мкм.

Пример 9. В ampulle из высокочистого квадратного стекла помещают 600 г  $\text{As}_4\text{S}_4$ , который очищают вакуумной дистилляцией со скоростью испарения  $0,9 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2\text{с}$  и отфильтруют 640 г дистиллята  $\text{As}_4\text{S}_4$  в качестве очищенного продукта. К очищенному продукту добавляют 298 г солица, т.е. его количества, необходимого для получения стеклобразующего состава  $\text{As}_2\text{S}_3\text{As}_2\text{Se}_3$ . Указанную смесь сплавляют при 650 °C в вакуумированной оттайочной ampulle из высокочистого квадратного стекла. Из полученного расплава вытягивают волокнистый световод. Минимальные оптические потери в световоде определяли ИКспектрофотометрическим методом облучения. Минимальные оптические потери в световоде составляют 76 дБ/км в диапазоне 2-8 мкм.

Пример 10. Условия опыта, как в примере 9, только  $\text{As}_4\text{S}_4$  очищают вакуумной дистилляцией со скоростью испарения  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^2\text{с}$ . Минимальные оптические потери составляют 93 дБ/км в диапазоне 2-8 мкм.

Пример 11. Условия опыта, как в примере 9, только  $\text{As}_4\text{S}_4$  очищают вакуумной дистилляцией со скоростью испарения  $0,8 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2\text{с}$ . Минимальные оптические потери в световоде составляют 320 дБ/км в диапазоне 2-8 мкм.

Пример 12. Условия опыта, как в примере 9, только  $\text{As}_4\text{S}_4$  очищают вакуумной перегонкой со скоростью испарения  $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2\text{с}$ . Минимальные оптические потери в световоде составляют 620 дБ/км в диапазоне 2-8 мкм.

Пример 13. Условия опыта, как в примере 9, только смесь  $\text{As}_4\text{S}_4 + \text{S}$  нагревают до 650 °C. Минимальные оптические потери в световоде составляют 84 дБ/км в диапазоне 2-8 мкм.

Пример 14. Условия опыта, как в примере

9, только смесь  $\text{As}_4\text{S}_4 + \text{S}$  нагревают до 540 °C. Получают стекло, неоднородное по составу. Минимальные оптические потери в световоде в диапазоне 2-8 мкм составляют 7000 дБ/км.

Пример 15. Условия опыта, как в примере 9, только смесь  $\text{As}_4\text{S}_4 + \text{S}$  нагревают до 680 °C. Наблюдается возрастание оптических потерь на длинах волн 2,7; 4,05 и 6,3 мкм до 4500 дБ/км. Минимальные оптические потери составляют 380 дБ/км в диапазоне 2-8 мкм.

Данные примеров сведены в таблицу.

Из таблицы видно, что световоды с минимальными оптическими потерями 40-100 дБ/км в области длины волн 2-8 мкм получают в том случае, когда предварительно монокультивид мышьяка очищают вакуумной дистилляцией со скоростью испарения  $(0,9-1,0) \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2\text{с}$  и сплавление стекла ведут при 650-680 °C (см. примеры 1,2,9,10,13). При очистке  $\text{As}_4\text{S}_4$  вакуумной перегонкой с удельной скоростью испарения ниже  $0,8 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2\text{с}$  или выше  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2\text{с}$  оптические потери в световоде резко возрастают (см. примеры 3,4,5,11,12). Синтез стекла при температуре ниже 650 °C и выше 680 °C также ведет к резкому повышению оптических потерь (см. примеры 7,8,14,15).

В сравнении с прототипом предлагаемый способ позволяет сократить оптические потери в световоде с 400-1000 дБ/км до 40-100 дБ/км в области спектра 2-8 мкм. ТТП1

#### Формула изобретения:

Способ изготовления волокнистого ИК-световода путем сплавления высокочистых мышьяка, серы и солица в вакуумированной квадратной ampulle в течение 8-10 ч и последующего вытягивания из расплавленного халькогенидного стекла световода, отличающийся тем, что, с целью снижения оптических потерь в световоде, мышьяк и серу вводят монокультивид мышьяка, предварительно очищенным вакуумной дистилляцией с удельной скоростью испарения  $(0,8-1,0) \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2\text{с}$ , а сплавление ведут при 550-680 °C.

45

50

55

60

65

SU 1721997 A1

SU 1721997 A1

**Условия получения халькогенидных стекол систем  $\text{As}-\text{S}$   
и  $\text{As}-\text{S}-\text{Se}$  и достигнутые минимальные оптические потери  
в световодах**

Состав стекла	Удельная скорость вспышки- ции $\text{г}/\text{см}^2 \cdot \text{с}$	Температу- ра синтеза стекла, $^{\circ}\text{C}$	Минимальные оптические потери в диапазоне 2-8 мкм, дБ/км
1 $\text{As}_2\text{S}_3$	$0,9 \cdot 10^{-3}$	550	46
2 $\text{As}_2\text{S}_3$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	550	100
3 $\text{As}_2\text{S}_3$	$0,8 \cdot 10^{-3}$	550	270
4 $\text{As}_2\text{S}_3$	$0,7 \cdot 10^{-3}$	550	500
5 $\text{As}_2\text{S}_3$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	550	400
6 $\text{As}_2\text{S}_3$	$0,9 \cdot 10^{-3}$	650	88
7 $\text{As}_2\text{S}_3$	$0,9 \cdot 10^{-3}$	560	3000
8 $\text{As}_2\text{S}_3$	$0,9 \cdot 10^{-3}$	660	200
9 $\text{As}_4\text{B}_6\text{S}_3$	$0,9 \cdot 10^{-3}$	550	76
10 $\text{As}_4\text{B}_6\text{S}_3$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	550	93
11 $\text{As}_4\text{B}_6\text{S}_3$	$0,8 \cdot 10^{-3}$	550	320
12 $\text{As}_4\text{B}_6\text{S}_3$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	550	520
13 $\text{As}_4\text{B}_6\text{S}_3$	$0,9 \cdot 10^{-3}$	650	84
14 $\text{As}_4\text{B}_6\text{S}_3$	$0,9 \cdot 10^{-3}$	540	7000
15 $\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_3$	$0,9 \cdot 10^{-3}$	660	380

SU 1721997 A1